



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

物理化学

第五版

胡 英 主编

吕瑞东 刘国杰 黑恩成 编



高等教育出版社

Higher Education Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

物理化学

第五版

胡 英 主编

吕瑞东 刘国杰 黑恩成 编

出 版 社	高 等 教 育 出 版 社	电 话	010-58581000	网 址	http://www.hep.com.cn	邮 政 编 码	100011	社 址	北京市西城区德胜门外大街4号
印 刷	涿州市星河印刷有限公司	电 话	010-58581000	网 址	http://www.jiangnan.com.cn	邮 政 编 码	100011	社 址	北京市西城区德胜门外大街4号
开 本	787×960 1/16	印 张	47.5	字 数	3000千字	印 次	2007年12月第1次印刷	版 次	2007年12月第1次印刷
定 价	24.00元	附 录	1	附 录	1	附 录	1	附 录	1

高等教育出版社

书号: 51738-00

内容简介

本书为教育部普通高等教育“十一五”国家级规划教材。1999年出版的《物理化学》第四版,内容大致与国际趋势接轨。本版则是一个精要版,是在第四版的基础上修订而成。它并不降低基本要求,而是从实际出发,进一步取其精华,提高质量,篇幅比第四版减少约三分之一。

全书仍分为5篇共18章。平衡篇包括物质的 pVT 关系和热性质、化学热力学、相平衡和化学平衡。速率篇包括传递现象和化学动力学。结构篇有量子力学基础、化学键和分子间力的理论,以及波谱原理。统计篇有独立子系统和相倚子系统的统计热力学,以及速率理论。扩展篇则包括界面现象、电解质溶液、电化学和胶体系统。每章后有简史、结束语、思考题和习题,书后附参考书、习题答案和附录。

本书可作为高等学校化学、化工及有关专业的教材,也可供相关科研和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/胡英主编;吕瑞东,刘国杰,黑恩成编. —5
版. —北京:高等教育出版社,2007.12
ISBN 978-7-04-021739-1

I. 物… II. ①胡…②吕…③刘…④黑… III. 物
理化学—高等学校—教材 IV. O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第182387号

策划编辑 翟 怡 责任编辑 董淑静 封面设计 张 楠 责任绘图 杜晓丹
版式设计 马敬茹 责任校对 金 辉 责任印制 陈伟光

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 涿州市星河印刷有限公司

开 本 787×960 1/16
印 张 47.75
字 数 900 000
插 页 1

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 1979年2月第1版
2007年12月第5版
印 次 2007年12月第1次印刷
定 价 54.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 21739-00



主 编 简 介

胡 英 男, 1934 年 6 月生。湖北省英山县人。1953 年毕业于华东化工学院(现为华东理工大学), 留校后历任物理化学助教、讲师、副教授、教授、博士生导师。曾任教育部工科化学课程教学指导委员会主任委员, 中国化工学会副理事长。现兼任《化工学报》、《化学学报》、《Fluid Phase Equilibria》编委。1985 年被评为上海市劳动模范。1986 年国家人事部授予有突出贡献中青年专家称号。1993 年当选中国科学院院士。长期从事物理化学教学和分子热力学研究。主编《物理化学》第 1, 2, 3, 4, 5 版教材, 出版《流体的分子热力学》、《应用统计力学》、《现代化工热力学》、《物理化学参考》等专著。曾获国家级教学成果一等奖和二等奖、全国优秀科技图书二等奖、全国普通高等学校优秀教材一等奖、普通高等学校优秀教材全国优秀奖、宝钢优秀教师特等奖、香港柏宁顿教育基金会孺子牛金球奖, 以及国家教委科学技术进步二等奖(3 次)、教育部科学技术进步一等奖、上海市科学技术进步二等奖、何梁何利基金科学与技术进步奖(化学奖)等多项奖励。

序

1. 为什么要编写《物理化学》第五版

在高等教育出版社的支持下,我们已经于1999年出版了《物理化学》第四版,它的内容大致与国际趋势接轨。根据我国国情和近年来的教学实践,我们发现存在以下情况:

(1) 教材是主要参考书,教师自由选取其中部分内容进行课堂教学。但国内目前多数教师希望教材内容不要太多,以减轻学生阅读负担。

(2) 对于多数学生来说,学完考完后,大部分内容印象就淡薄了,能将精华的部分掌握就不错了。

这就促使我们编一本更为精要的教材,第五版可以说是一个精要版。它并不降低对学生的基本要求,而是从实际出发,进一步取其精华,提高质量。如果是少学时课程,在第五版的基础上删节将更加容易。

2. 继续贯彻《物理化学》第四版编写时的一些基本原则

(1) 物理化学运用数学、物理学等基础科学的理论和实验方法,研究化学变化包括相变化和 pVT 变化中的平衡规律和速率规律,以及这些规律与物质微观结构的关系。

(2) 框架是联系众多具体内容的逻辑结构。学习一门学科,最重要的就是掌握它的框架。至于具体内容,由于时间有限,在一门课程中,我们往往只能学习其中少量精华的部分。但是有了框架,熟悉了典型的内容,以后通过长期的自学,就可以掌握广博而贯通的知识,并用来进行创造性的工作。

(3) 物理化学可分为三个层次,即宏观的层次、从微观到宏观的过渡层次以及微观的层次。每一个层次的理论方法均包含两个相对独立的部分,一个是普遍规律,一个是物质特性。物质特性通常由三种方法得到:一是实验测定;二是经验半经验方法;三是理论方法。如果采用理论方法研究物质特性,相应地由本层次进入下一个层次。

3. 编写《物理化学》第五版时努力做到以下几点

(1) 更好地体现“少而精,博而通”。教材的主干是最为精华的内容。同时兼顾知识面,尽管许多内容只是点到为止。

(2) 篇幅比第四版减少约四分之一。

(3) 章、节的名称和第四版绝大部分相同。

(4) 加强“框架”的介绍。除绪论外,在每一章中,将原来第四版的“本章要求”和“本章框架”合并,改为“本章框架和基本要求”,放在每章的首页。尽量在每节的各段落前列出黑体小标题,以便学生不仅掌握大框架,还能弄清小脉络。这一点会有争议,可能认为这样做代替了学生的劳动。诚然,要是学生通过自学,自己总结出大框架小脉络,收获肯定很大。但是由于物理化学理论性很强,从现实来看,对绝大多数学生,这样要求太高了。对于在各段落前列出黑体小标题,经过试点班的实践,学生反映良好。

(5) 在“基本要求”上,对于那些重要的关键的内容,要求“理解”和“掌握”,而对于那些扩大知识面的或为将来进一步学习做准备的内容,则仅要求“了解”和“知道”。

(6) 尽量减少推导。除少数外,可陈述其思路,然后直接得出结果。

(7) 有些扩展性内容,作为框架的构成部分应该存在,可用简介来处理。有些理论性较强的内容,已属提高要求,可用概要来代替。跟踪时代的新内容应尽量保留,以便学生扩大视野。

(8) 已发现的《物理化学》第四版中的错误或不完善之处要更正。有生动的新鲜内容仍要补充。

(9) 科学发展的历史能给我们以智慧的启迪。在每章中,发展简史内容有所增强,位置在每章最后的结束语之前,是因为学了基本内容后再看简史,可能更有助于理解。

(10) 思考题有所更新。习题适当减少。

(11) 参考书目在本书最后集中介绍。分三个部分:Ⅰ. 参考教材,列入《物理化学》第四版和其他中外教材,它们各有特色,可取长补短。Ⅱ. 已出版的《物理化学参考》是直接针对本书的参考书,共有 53 个专题,这里写出它们的题目。Ⅲ. 各章的参考书,供更广泛的学习。

4. 配套教材

《物理化学教学与学习指南》中列有解题方法、思考题和习题解答。另外,还有《物理化学电子教材》。它们将相应配套出版。

《物理化学》第五版仍由胡英执笔主编,物理化学教研室举室投入。其中吕瑞东对整个书稿进行字斟句酌,提出重要修改润色意见;刘国杰等参加编写;黑恩成具体负责全面的出版工作。全书承蒙北京大学高盘良教授审阅,并提出不少修改建议;试点班同学也反映了一些中肯意见;这些都在定稿时采纳。

衷心希望我们的工作能为繁荣我国高等教育事业做出一定的贡献。

《物理化学》第五版编者识

2007 年 6 月

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街 4 号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118

目 录

绪论	1
物理量符号表	6

平 衡 篇

第 1 章 物质的 pVT 关系和热性质	11
本章框架和基本要求	11
1.1 引言	12
1.2 系统的状态和状态函数	13
I. 物质的 pVT 关系和相变现象	15
1.3 流体的 pVT 状态图, 气液相变和临界现象	15
1.4 包括气液固三相的 pVT 状态图和相图	20
1.5 范德华方程	24
1.6 普遍化计算和对应状态原理	27
1.7 维里方程	32
II. 物质的热性质	32
1.8 热力学第一定律	32
1.9 标准热容	35
1.10 标准相变焓	38
1.11 标准生成焓和标准燃烧焓	40
1.12 标准熵	43
1.13 热性质数据的来源	44
简史	45
结束语	46
思考题	47
习题	49
第 2 章 热力学定律和热力学基本方程	51
本章框架和基本要求	51
2.1 引言	52
I. 热力学基本原理	54

2.2	热力学第二定律	54
2.3	卡诺循环与卡诺定理	56
2.4	克劳修斯不等式和可逆性判据	58
2.5	熵与熵增原理	60
2.6	亥姆霍兹函数和吉布斯函数	63
2.7	热力学基本方程	65
II.	各类过程中热力学函数的变化	69
2.8	pVT 变化中热力学函数的变化	69
2.9	焦耳-汤姆逊效应	77
2.10	相变化中热力学函数的变化	79
2.11	热力学第三定律	82
2.12	化学反应中热力学函数的变化	85
III.	两类应用	88
2.13	平衡判据	88
2.14	单元系统的相平衡, 克拉佩龙-克劳修斯方程	90
2.15	能量的有效利用	93
	简史	96
	结束语	97
	思考题	99
	习题	101
第3章	多组分系统的热力学, 逸度和活度	104
	本章框架和基本要求	104
3.1	引言	105
I.	多组分系统的热力学	107
3.2	偏摩尔量	107
3.3	化学势与热力学基本方程	111
3.4	平衡判据与平衡条件	114
3.5	相律	117
II.	逸度、活度和混合性质	119
3.6	化学势与逸度	120
3.7	逸度和逸度因子的求取	123
3.8	拉乌尔定律和亨利定律	124
3.9	理想混合物和理想稀溶液	126
3.10	化学势与活度(1)	128
3.11	活度和活度因子的求取	130

3.12 化学势与活度(2)	132
3.13 混合性质与超额函数	136
简史	136
结束语	136
思考题	138
习题	139
第4章 相平衡	142
本章框架和基本要求	142
4.1 引言	143
I. 多组分系统的相图	143
4.2 两组分系统的气液平衡相图	143
4.3 两组分系统的高压气液平衡相图	150
4.4 两组分系统的气液液平衡相图	151
4.5 两组分系统的液固平衡相图	157
4.6 三组分系统的液液平衡相图	164
4.7 三组分系统的液固平衡相图	169
II. 相平衡热力学	170
4.8 相平衡计算	170
4.9 稀溶液的依数性	172
4.10 高级相变	174
简史	176
结束语	177
思考题	177
习题	179
第5章 化学平衡	181
本章框架和基本要求	181
5.1 引言	182
I. 各类平衡常数及其应用	182
5.2 标准平衡常数	182
5.3 气相化学反应的平衡常数	184
5.4 凝聚相化学反应的平衡常数	189
5.5 多相反应的平衡常数	191
5.6 化学反应的方向和限度,等温方程	193
5.7 同时平衡	196
II. 平衡常数的计算	199

5.8 温度对平衡常数的影响	199
5.9 由热性质数据计算平衡常数	201
简史	202
结束语	203
思考题	204
习题	205
速 率 篇	
第6章 传递现象	209
本章框架和基本要求	209
6.1 引言	210
I. 传递现象的基本原理	211
6.2 费克定律、傅里叶定律和牛顿定律	211
6.3 恒稳态与非恒稳态传递过程	215
6.4 布朗运动	216
6.5 热扩散和达福尔效应	218
II. 不可逆过程热力学	219
6.6 不可逆过程的熵产生率	219
6.7 线性唯象关系和昂色格倒易关系	221
III. 传递性质	223
6.8 传递性质的实验测定	223
6.9 传递性质的理论和半经验方法	224
简史	224
结束语	225
思考题	227
习题	227
第7章 化学动力学	229
本章框架和基本要求	229
7.1 引言	230
I. 化学动力学基本原理	232
7.2 化学反应的速率	232
7.3 反应速率方程	233
7.4 反应速率方程的积分形式	235
7.5 对峙反应	241
7.6 连串反应	245

7.7 平行反应	247
7.8 温度对反应速率的影响	249
II. 动力学特性参数	252
7.9 动力学实验方法	252
7.10 动力学实验数据的处理	253
7.11 快速反应的实验方法	258
7.12 半经验方法	259
III. 反应机理	260
7.13 反应机理与速率方程	260
7.14 单分子反应	266
7.15 微观可逆性原理和精细平衡原理	268
简史	269
结束语	270
思考题	271
习题	272
第 8 章 各类反应的动力学	278
本章框架和基本要求	278
8.1 引言	279
8.2 溶液中的化学反应	279
8.3 扩散与化学反应	283
8.4 聚合反应	284
8.5 燃烧与爆炸	288
8.6 均相催化反应	291
8.7 酶催化反应	294
8.8 光化学反应	297
8.9 连续式反应器	300
8.10 化学振荡与混沌	303
简史	307
结束语	307
思考题	308
习题	309
结 构 篇	
第 9 章 量子力学基础	313
本章框架和基本要求	313

9.1 引言	314
I. 量子力学基本原理	315
9.2 量子力学的实验基础	315
9.3 微观粒子运动的基本特征	317
9.4 量子力学的基本假定	319
9.5 量子力学的基本方程	322
II. 平动、转动和振动	323
9.6 势箱中粒子的平动	323
9.7 线型刚性转子的转动	327
9.8 谐振子的振动	329
III. 原子中的电子运动	332
9.9 氢原子和类氢离子	332
9.10 电子波函数与电子云	334
9.11 电子自旋	336
9.12 多电子原子的电子波函数	337
9.13 多电子原子的核外电子排布和光谱项	339
简史	341
结束语	343
思考题	344
习题	345
第 10 章 化学键和分子间力的理论	346
本章框架和基本要求	346
10.1 引言	347
I. 分子轨道理论	348
10.2 氢分子离子的量子力学研究	348
10.3 分子轨道理论	358
10.4 双原子分子的分子轨道	359
10.5 价键理论	362
II. 分子轨道理论对多原子分子的应用	364
10.6 多原子分子的分子轨道	364
10.7 共轭分子	367
10.8 配位化合物	370
10.9 原子簇化合物和团簇	371
10.10 分子性质和反应性质	373
III. 分子间力理论	375

10.11 分子间力	375
10.12 超分子	383
IV. 对称性原理	386
10.13 分子的对称性和群论	386
10.14 晶体的对称性	389
简史	395
结束语	397
思考题	398
习题	399
第 11 章 波谱的基本原理	401
本章框架和基本要求	401
11.1 引言	401
11.2 转动光谱	403
11.3 振转光谱	404
11.4 拉曼光谱	409
11.5 电子光谱	411
11.6 光电子能谱	414
11.7 核磁共振	417
11.8 顺磁共振	423
11.9 X 射线衍射	425
11.10 能级跃迁的选择规律	427
简史	428
结束语	428
思考题	429
习题	429

统 计 篇

第 12 章 独立子系统的统计热力学	433
本章框架和基本要求	433
12.1 引言	434
I. 统计力学原理	435
12.2 微观状态的描述	435
12.3 统计力学的基本假定	439
12.4 最概然分布	440
II. 独立子系统的统计分布	445

12.5	麦克斯韦-玻耳兹曼分布	445
12.6	子配分函数	450
III.	独立子系统的热力学性质	456
12.7	独立子系统的热力学函数	456
12.8	气体的标准摩尔热容	460
12.9	晶体的热容	461
12.10	气体的标准摩尔熵	463
12.11	气相反应的标准平衡常数	465
	简史	467
	结束语	468
	思考题	469
	习题	470
第 13 章	相倚子系统的统计热力学	472
	本章框架和基本要求	472
13.1	引言	473
I.	系综原理	474
13.2	统计系综理论	474
13.3	正则系综	475
13.4	正则配分函数	478
II.	理论方法和分子模拟	479
13.5	分子间相互作用的位能函数	479
13.6	维里展开理论	480
13.7	分布函数理论	481
13.8	计算机分子模拟	482
	简史	483
	结束语	483
	思考题	484
	习题	484
第 14 章	速率理论	486
	本章框架和基本要求	486
14.1	引言	487
I.	气体分子运动学说与碰撞理论	490
14.2	麦克斯韦速率分布	490
14.3	碰撞数	491
14.4	传递速率理论	492

14.5	反应速率的碰撞理论	492
II.	位能面与过渡状态理论	496
14.6	位能面	496
14.7	过渡状态理论	499
III.	分子动力学	504
14.8	分子动态学的实验方法	504
14.9	分子动态学的理论方法	506
	简史	508
	结束语	509
	思考题	510
	习题	510

扩展篇

第15章	界面现象	515
	本章框架和基本要求	515
15.1	引言	516
15.2	界面张力和界面过剩量	517
I.	界面热力学	523
15.3	热力学基本方程和平衡条件	523
15.4	拉普拉斯方程	525
15.5	开尔文方程	527
15.6	吉布斯等温方程	530
15.7	润湿作用	533
II.	界面平衡特性	535
15.8	气液界面和液液界面	535
15.9	表面活性剂和表面膜	538
15.10	固体表面上的吸附作用	544
15.11	气固吸附的实验方法、半经验方法和理论方法	549
III.	界面速率过程	553
15.12	动态界面张力	553
15.13	表面膜中的化学反应	554
15.14	多相催化作用	555
15.15	多相催化动力学	557
	简史	561
	结束语	562

思考题	563
习题	565
第 16 章 电解质溶液	567
本章框架和基本要求	567
16.1 引言	568
I. 电解质溶液的平衡性质	569
16.2 电解质溶液的活度	569
16.3 电解质溶液活度的理论和半经验方法	575
16.4 电解质溶液活度的应用	578
II. 电解质溶液的传递性质	579
16.5 电解质溶液的导电机理	579
16.6 离子的电迁移率和迁移数	581
16.7 电解质溶液的电导率	585
16.8 电导测定的其他应用	590
16.9 电解质溶液的扩散	592
16.10 电解质溶液传递性质的理论和半经验方法	594
III. 电解质溶液的反应速率性质	595
16.11 溶液中的离子反应	595
简史	597
结束语	598
思考题	599
习题	599
第 17 章 电化学	602
本章框架和基本要求	602
17.1 引言	603
I. 电化学平衡	605
17.2 原电池的电动势和界面电势差	605
17.3 电化学系统的热力学	608
17.4 电池反应的电势和标准电势	610
17.5 电极反应的电势和标准电势	614
17.6 各种类型的电极和标准电池	618
17.7 电化学平衡计算	622
17.8 浓差电池和液接电势	626
II. 电极-溶液界面层理论	628
17.9 外电势、表面电势和内电势	628